

004022201

WPI Acc No: 1984-167743/198427

Photomask blank used in mfg. semiconductor element - has nitrogen-contg.  
chromium and chromium-oxide laminate on substrate NoAbstract Dwg 2/6

Patent Assignee: HOYA GLASS WORKS LTD (HOYA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59090852	A	19840525	JP 82199786	A	19821116	198427 B
<u>JP 87027386</u>	<u>B</u>	19870615				198727

Priority Applications (No Type Date): JP 82199786 A 19821116

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59090852	A		9		

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-27386

⑬ Int. Cl.

G 03 F 1/00  
H 01 L 21/30

識別記号

G C A

庁内整理番号

V-7204-2H  
Z-7376-5F

⑭公告 昭和62年(1987)6月15日

発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 フォトマスクブランク

⑯特 願 昭57-199786

⑰公 開 昭59-90852

⑱出 願 昭57(1982)11月16日

⑲昭59(1984)5月25日

⑳発 明 者	松 井 茂 和	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉑発 明 者	加 賀 谷 健 一	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉒発 明 者	牛 田 正 男	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉓発 明 者	丸 山 光 一	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉔出 願 人	ホーヤ株式会社	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	
審 査 官	石 井 良 和		

1

2

## ⑳特許請求の範囲

1 透明基板上に窒素を含むクロム層を積層させ、または該クロム層に更に酸化クロム層を積層させてなるフォトマスクブランクにおいて、該クロム層のうち、窒化度が該透明基板に近い層に大きく、かつ遠い層に小さいことを特徴とするフォトマスクブランク。

## 発明の詳細な説明

この発明は半導体素子、IC、LSI等の半導体製造に使用されるフォトマスクブランクに関する。

この種のフォトマスクブランクとしては、基本的に第1図aに示されるように透明基板1上に真空蒸着法、スパッタリング法またはイオンプレーティング法等によつてクロム層2を積層させた、比較的表面反射率の高いものと、同図bに示されるように前記クロム層2上に更に酸化クロム層3を積層させて反射防止層付きのもの(低反射フォトマスクブランク)と、同図cに示すように透明基板1上に酸化インジウム、酸化スズなどの帯電防止用の透明導電膜1'を積層して、導電性をもつた透明基板1'を使用し、この透明基板1'上に前述したクロム層2更にこのクロム層2上に酸化クロム層3を積層した透明導電膜付きフォトマスクブランクがある。したがつて、この発明においては、単に透明基板というときは、後述するようなソーダライムガラスなどの透明基板単体の他に、透明導電膜付きのものが含まれる。

このようなフォトマスクブランクを半導体製造用を使用される際には、第1図aに示したクロム層2または同図bに示した酸化クロム層3上にそれぞれレジスト(本例ではポジレジスト)を塗布し、所望のパターンを適当な露光装置により露光させた後、レジストを現像して形成されたパターンのうちから、露光された部分のレジストと、その下のクロム層2、酸化クロム層3をエッチングしたうで、前記現像によつて溶解しなかつたレジストを剝離して、所定の半導体製造用フォトマスクを得るものである。

ここまでの工程中、前記レジストの塗布後は、レジスト膜とフォトマスクブランク(より詳しくはクロム層2または酸化クロム層3)との接着性を高め、レジスト中の溶媒を蒸着させるためにブレベークと呼ばれる熱処理工程を必要とする。この熱処理工程中またはその後工程で第2図aに示すようにレジスト4上に異物5が乗つた場合、その異物5下のレジスト4は、前述した露光によつても未露出部分となつて、現像後のレジスト40が同図bに示すように残ることから、次のエッチング工程、レジスト剝離工程後において同図cに示すようにクロム残り20、30が発生する。このようなクロム残り20、30は直径約1( $\mu\text{m}$ )の大きさを有し、1 $\mu\text{m}$ オーダーの高精度パターンが要求されるフォトマスクとしては致命的欠陥となる。このクロム残り20、30の除

3

去手段としては、オーバーエッチングすることが考えられるが、その場合パターン寸法が極めて細くなり、微細寸法の制御に支障を来すことになる。以下、このオーバーエッチングによる欠陥を従来のフォトマスクブランクを挙げて具体的に説明する。

表面を精密研磨した透明ガラス基板上に、圧力  $1 \times 10^{-8}$  (Torr) の Ar と  $N_2$  をそれぞれモル比 85% : 15% にした混合ガス中で、プレーナマグネロン直流スパッタリングにより窒素を含むクロム層 (650 Å) (第 1 図 b にて 2 に相当する。) を積層させる。次に、同一真空中で、Ar と NO をそれぞれモル比 80% : 20% にした混合ガス中で同様のスパッタリングにより前記クロム層上に、窒素を含むクロム酸化層 (第 1 図 b にて 3 に相当する。) を積層させ第 1 図 b に示したような低反射ブランクを製造した。この低反射ブランクは、前述したようにレジスト塗布、露光現象及びレジスト剥離の各工程の後、硝酸第 2 セリウムアンモニウム 165 g と過塩素酸 (70%) 42 ml に純水を加えて 1000 ml にしたエッチング液 (19~20°C) でウェットエッチングすることにより所定のパターンを形成した場合、エッチング時間が 30 (sec) でアンダーカット量が約 0.28 ( $\mu m$ ) であった。ここで、アンダーカット量とは、第 2 図 d に示すようにオーバーエッチングした場合においてレジスト 4 1 下の幅寸法  $x_1$  と、窒素を含むクロム層 2 1 及び窒素を含むクロム酸化層 3 1 の最大寸法  $x_2$  との差である。

そこで、エッチング時間を更に経過させてアンダーカット量及びクロム残り密度を測定した結果をそれぞれ第 3 図の特性曲線 a 及び b で示す。特性曲線 a によれば、オーバーエッチングすることによりアンダーカット量を増加させ、また特性曲線 b によれば、クロム残り密度を減少させることになる。

次に (エッチング時間) / (ジャストエッチング時間) に対するクロム残り密度の関係を第 4 図の特性曲線 c で示す。ここでジャストエッチング時間とは縦方向 (厚み方向) のエッチング速度が飽和するまでに要する時間である。同図の曲線 c によれば、クロム残り密度を 0.1 (個/cm) 以下にするには、エッチング時間をジャストエッチング時間の 2 倍以上も要する。

4

したがって、従来のフォトマスクブランクは、クロム残りの除去手段としてオーバーエッチングするしかなく、そのオーバーエッチングにより半導体製造で要求される微細寸法のパターン制御を困難にしていた。

この発明の目的は、過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残り密度を減少させたフォトマスクブランクを提供することである。このような目的の達成手段としては、 $N_2$  ガスのモル比を多くして各層のエッチング速度を大きくすることが考えられるが、その場合アンダーカットレートが大きくなつて微細寸法の制御が困難になり、根本的な解決にはなり得ない。

そこで、本発明者は、特に透明基板上に積層した窒素を含むクロム層が従来ほぼ同一の窒化度で構成されていたのに対して、この窒素を含むクロム層のうち、透明ガラス基板に近い層と遠い層とに分け、エッチング速度を近い層にて比較的早くして、遠い層にて遅くすることにより、過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残りを除去することを見出した。以下、この発明に係るフォトマスクブランクの実施例を挙げて詳細に説明する。

第 5 図 a 及び b は、従来品の第 1 図 a 及び b にそれぞれ対応して示した、この発明の実施例による断面図である。第 5 図 a は、比較的表面反射率の高いフォトマスクブランクの例で、表面を精密研磨したソーダライムガラスからなる透明基板 1 0 上に、窒化度が比較的大きい窒素を含むクロム層 2 2 を、そのクロム層 2 2 上に窒化度が比較的小さい窒素を含むクロム層 2 3 をそれぞれ積層してなるフォトマスクブランクであり、第 5 図 b は更に前例のフォトマスクブランクのクロム層 2 3 上に窒素を含む酸化クロム層 3 2 (膜厚 250 Å) を積層してなる低反射フォトマスクブランクである。

そこで、この低反射フォトマスクブランクについてクロム層 2 2 とクロム層 2 3 の各窒化度を相対的に変えたものを表に示すように用意し、膜厚についてはクロム層 2 2 を 150 Å、クロム層 2 3 を 500 Å にし、このクロム層 2 3 上に前述した酸化クロム層 3 2 を積層し、光学濃度については、所望値 3.0 が得られるようにスパッタリング速度を調整し、その他は従来と同様なスパッタリング

5

6

法により各層を積層する。

	クロム層22 モル比Ar : N <sub>2</sub>	クロム層23 モル比Ar : N <sub>2</sub>
実施例1	75 : 25	85 : 15
実施例2	60 : 40	85 : 15
実施例3	40 : 60	85 : 15
従来品	85 : 15	85 : 15

これらの実施例1、2、及び3によれば、先ずエッチング時間に対するアンダーカット量の特性曲線は第3図の曲線aに示したものといずれもほぼ同一であつて、しかも（エッチング時間）／（ジャストエッチング時間）に対するクロム残り密度の特性では、それぞれ第4図の特性曲線d、e、及びfで示される。すなわち、いずれの実施例も、クロム残り密度を0.1（個／cm<sup>2</sup>）以下にする場合には、ジャストエッチング時間に対するエッチング時間を1.4倍以上にすれば良いことになる。ここで、クロム層22、23の積層におけるArとN<sub>2</sub>の混合ガス中の窒化度に対するエッチング速度の関係は第6図の曲線gで示されるように、エッチング速度は窒化度が大きくなるに従つて増大する傾向にある。そして、クロム層22はクロム層23よりも窒化度を大きくするに従つて（曲線d→e→f）、クロム残り密度を小さくすると共に、（エッチング時間）／ジャストエッチング時間を小さくし、1.0に近づけることができる。

したがつて、この発明によれば、従来品のように過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残り密度を減少させることができる。

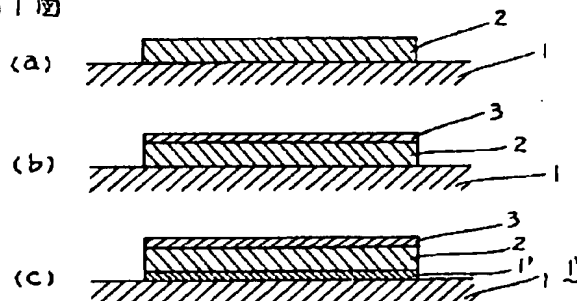
なお、以上の実施例の変形例としては、積層方法としてスパッタリング法以外に真空蒸着法、イオンプレーティング法等でもよく、透明基板としてソーダライムガラス以外にボロンシリケートガラス、石英ガラス、サファイア等はもとより、透明導電膜付きの透明基板でもよく、また、第5図10aに示した表面反射率の高いフォトマスクブランクについても低反射タイプと同様な効果が得られる。また、本発明はクロム層22とクロム層23を分離して説明したが、透明基板10の界面付近から遠ざかるに従つて連続的に窒化度を減少させてもよい。

#### 図面の簡単な説明

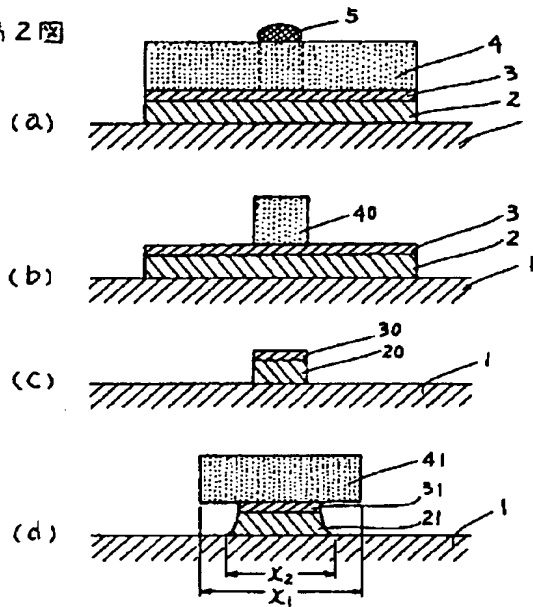
第1図a、b及びcは従来のフォトマスクブランクの断面図、第2図a、b、cは前記ブランクを使用したレジスト塗布、露光現象、レジスト剥離の各工程の断面図、第2図dはアンダーカット量を示す断面図、第3図はエッチング時間に対するアンダーカット量及びクロム残り密度を示す特性図、第4図は（エッチング時間）／（ジャストエッチング時間）に対するクロム残り密度を示す特性図、第5図は本発明によるフォトマスクブランクの断面図、並びに第6図は窒化度に対するエッチング速度の特性図である。

10……透明基板、22……窒化度が大きいクロム層、23……窒化度が小さいクロム層、3230……酸化クロム層。

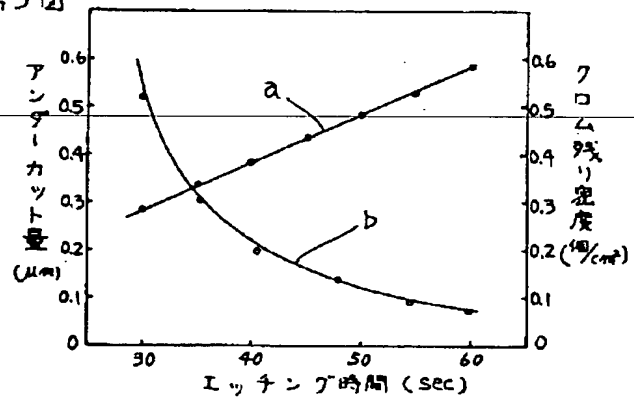
第1図



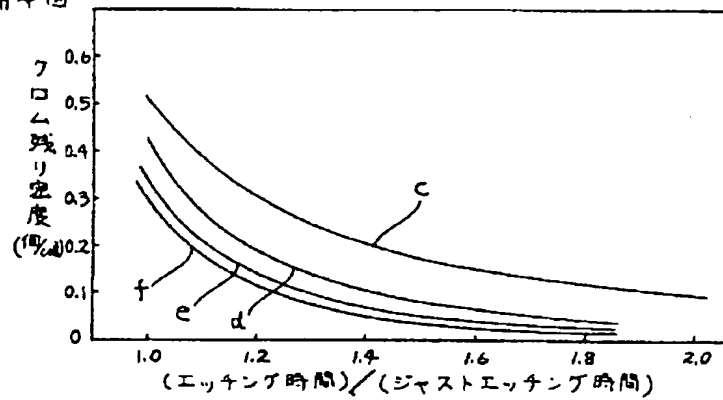
第2図



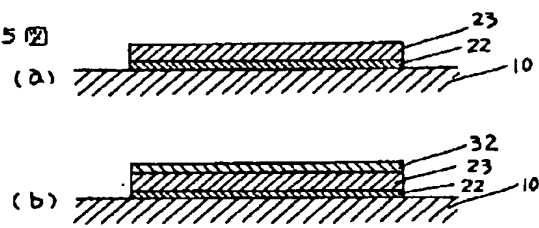
第3図



第4図



第5図



第6図

